

**OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND ITS MANUFACTURE AND  
OPTICAL INFORMATION RECORDING****Publication number:** JP3258590**Publication date:** 1991-11-18**Inventor:** AKAHIRA NOBUO**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**Classification:**

- International: B41M5/26; G11B7/00; G11B7/0045; G11B7/24;  
G11B7/243; G11B7/26; B41M5/26; G11B7/00;  
G11B7/24; G11B7/26; (IPC1-7): B41M5/26; G11B7/00;  
G11B7/24; G11B7/26

- European:

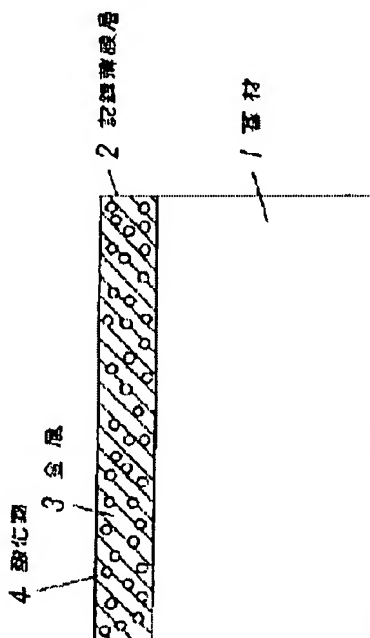
**Application number:** JP19900057170 19900308**Priority number(s):** JP19900057170 19900308

Report a data error here

**Abstract of JP3258590**

**PURPOSE:** To ensure that a highly sensitive optical recording medium is obtained by providing a constitution in which a thin recording film layer generates optically detectable change due to a mutual reaction caused by the heat generation and temperature increase of two different materials in a mixed state or a laminated state under the projection of a laser beam, on a substrate.

**CONSTITUTION:** In an optical information recording medium where a thin recording film layer 2 which causes an optically sensible change at least upon projection of a laser beam is provided on a substrate 1, the fine recording film layer 2 consists of a mixture or a laminated product of two materials, which react with each other, if their temperature is increased due to heat generated by projection of a laser beam, resulting in a thermal reaction. Under this constitution, if the thin recording film layer 2 is thermally caused to increase its temperature by irradiating a medium with a laser beam, a thermal reaction occurs to generate a larger heat energy than an energy charged by projection of a laser beam. Therefore, it is possible to record data by allowing even a small optical power of laser beam to change the condition.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



酸化物の標準生成エネルギーよりも低い記録薄膜層を、レーザー光をレンズにより収束して照射することによって発熱昇温させ、前記金属で前記酸化物を還元して光学的に検知しうる変化を生じせしめることを特徴とする光学的情報記録方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、光・熱等を用いて高密度に情報を記録再生する光学的情報記録媒体に関するものである。

#### 従来の技術

レーザー光をレンズ系によって収束させると直径がその光の波長のオーダーの小さな光スポットを作ることができる。したがって小さい出力の光源からでも単位面積あたりのエネルギー密度の高い光スポットを作ることが可能である。したがって物質の微量な領域を変化させることが可能であり、またその微量領域の変化を読みだすことも可能である。これを情報の記録・再生に利用したものが光学的情報記録媒体である。以下、「光記録

媒体」あるいは単に「媒体」と記述する。

光記録媒体の基本的な構造は表面が平坦な基材上にレーザースポット光照射によって何らかの状態が変化する記録薄膜層を設けたものである。信号の記録・再生は以下のような方法を用いる。すなわち、平板状の媒体を例えばモーター等による回転手段や並進手段により移動させ、この媒体の記録薄膜面上にレーザー光を収束し照射する。この時レーザー光が記録薄膜面上に収束するように焦点合わせ（フォーカス）制御を行なうのが普通である。記録薄膜はレーザー光を吸収し昇温する。レーザー光の出力をある閾値以上に大きくすると記録薄膜の状態が変化して情報が記録される。この閾値は記録薄膜自体の特性の他に基材の熱的な特性・媒体の光スポットに対する相対速度等に依存する量である。記録された情報は記録部に前記閾値よりも十分低い出力のレーザー光スポットを照射し、その透過光強度、反射光強度あるいはそれらの偏光方向等何らかの光学的特性が記録部と未記録部で異なることを検出して再生する。この

-3-

時記録され変化した一連の状態をレーザー光が正確に追跡するようにトラッキング制御を行なうのが普通である。またあらかじめ基材上に凹凸の溝形状を形成する等なんらかのトラッキングガイドを設け、それを用いてトラッキング制御を行ないながら記録・再生を行なうことも知られている。

このような光記録媒体の応用例としてビデオ画像ファイル、文書ファイル用の光記録ディスク、コンピューター外部メモリー用（データファイル）の光記録ディスクがある。またカード状の光記録媒体も提案されている。

光記録媒体上の記録薄膜層としては、小さいレーザーパワーで状態が変化し、大きな光学的変化を示す材料および構造が望まれる。

記録薄膜層としてはBi、Teあるいはこれらを主成分とする金属薄膜、Teを含む化合物薄膜が知られている。これらはレーザー光照射により薄膜が熔融あるいは蒸発し小孔を形成する穴開け型の記録を行い、この記録部とその周辺部からの反射光あるいは透過光の位相が異なるため干渉で

-4-

打ち消しあって、あるいは回折されて検出系に至る反射光量あるいは透過光量を変化することを検出して再生を行う。このような記録材料には、Se-Te系の材料（特公昭59-35358号公報）、Te-C系の材料（特開昭58-71195号公報）が提案されている。また有機色素系の材料も提案されている。

他に相変換型と呼ばれる、結晶構造の変化により形状の変化を伴わずに光学的な変化をする記録媒体がある。材料としてはアモルファスカルコゲン化物薄膜、テルルおよび酸化テルルからなるTe-TeO<sub>2</sub>を主成分とする酸化物系薄膜がある（特公昭54-37255号公報）。またTe-TeO<sub>2</sub>-Pdを主成分とする薄膜も知られている（特開昭61-68296号公報）。これらはレーザー光照射により薄膜の消衰係数あるいは屈折率のうち少なくともいずれか1つが変化して記録を行い、この部分で透過光あるいは反射光の振幅が変化し、その結果検出系に至る透過光量あるいは反射光量を変化することを検出して信号を再生す

-5-

-6-

る。さらにレーザー光を吸収する層と光学特性が変化する層を積層した構成の記録媒体も提案されている（特平公1-14039号公報）。

これらとは別に再生専用型と呼ばれる光記録媒体がある。再生専用型の光記録媒体は、あらかじめ信号が凹凸ビットの形状で記録された樹脂製の複製媒体をレーザー光で再生するものである。複製媒体（レプリカ）はニッケル製の金型（スタンパー）から樹脂成形された樹脂基板にアルミニウム（Al）、金（Au）等の光反射層を真空蒸着して作られ、大量生産が可能である。再生専用型媒体は反射層を持っているために反射率が高く再生信号が大きくとれる。また反射光量が大きいためフォーカス・トラッキング制御もかけやすい。再生専用型媒体の応用例として家庭用の光学式ビデオディスク、デジタルオーディオディスク（CD）、さらにCDをパーソナルコンピュータのROM（read only memory）に応用したCD-ROMなどがある。

このような再生専用型の媒体と互換性のある記

録可能な媒体も提案されている。例えば、樹脂基材状に有機色素層と反射層を設けて高反射率を実現し記録した媒体が再生専用型媒体にあわせて設計された再生装置で再生が可能な媒体が提案されている（特開平1-196318）。

発明が解決しようとする課題

以上のような光記録媒体の中で穴開け型のものは反射光量変化は大きく取れるが、きれいな穴を形成することが難しく再生時のノイズが大きい。また、密着した保護構造がとれず、いわゆるエア・サンドイッチ構造といわれる複雑な中空構造をとる必要があり、製造が難しくコスト高である。

相変化型の光記録媒体は形状変化を伴わないので簡単な構造がとれ製造が容易で低コストの媒体であるが、記録膜材料の光学定数が小さいので反射率が小さい。反射率を大きくするためには光学的な設計に基づく複雑な多層構造や反射層が必要である。

さらにこれらすべての媒体に共通して言えることであるが反射率が高いと薄膜自身の光吸収が小

-7-

-8-

さくなり、記録感度の面で不利である。とくに穴開け型の金属薄膜を使う場合や相変化型の場合には記録薄膜の熱伝導率が比較的大きいので反射率の大きい光学設計をしても感度が低下して記録に要するレーザーパワーが大きくなり過ぎて実用的ではない。

有機色素は変化温度が低く熱伝導率も低いので高感度であり、吸収が小さくても実用的なレーザーパワーで記録が可能であるが、光学定数が小さいので高反射率にするには別に金属反射層を設ける必要があり構造が複雑になる。また、有機色素系材料は耐候性特に紫外線照射により劣化を生ずるという課題もある。

本発明の目的は高感度な記録媒体を提供することにある。また本発明のいま一つの目的は反射率が大きく、再生専用の記録媒体と再生装置での互換がとりやすく、かつ構造が簡単で耐候性のよい記録媒体を提供することにある。さらに本発明は上記の記録媒体の製造方法を提供することを目的とする。さらに本発明のいま一つの目的は上記記

録媒体への光学的な情報記録方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

基材状に少なくとも、2つの材料の混合状態あるいは積層状態からなり2つの材料はレーザー光照射により発熱昇温させると互いに反応しその反応が発熱反応である記録薄膜層を設けた構成とする。

具体的には、基材上に少なくとも金属およびその金属を酸化してできる酸化物の標準生成エネルギーよりも高い酸化の標準生成エネルギーを持つ酸化物との混合状態あるいは積層状態からなる記録薄膜層を設けた構成とする。

作用

上記のような構成にすると媒体にレーザー光照射をして記録薄膜を発熱昇温させると発熱反応をおこしてレーザー光照射より投入されたエネルギーより大きな熱エネルギーが生じるため、小さなレーザー光パワーでも状態を変化させ記録を行なうことができる。

-9-

-10-

具体的には、上記のような構成にすると媒体にレーザー光照射をして記録薄膜を発熱昇温させると酸化物が金属によって還元される。それに伴って光学定数が増加するため還元された部分は光学的に検知可能である。また上記の構成では還元反応は発熱反応であるのでレーザー光のエネルギーが小さくても還元反応が始まればその周辺部も熱拡散によって還元反応が進み、大きな変化領域をうることができる。さらに、上記のような構成では金属を主成分として持っているために反射率が大きい。

#### 実施例

第一図に本発明の1実施例の構成を示す。基材1は平坦で記録薄膜層を形成可能なものであればよいが、熱伝導率が小さいもの、透明なものが好ましく、ガラス・樹脂等の平板が使える。また、基材表面にトラッキングガイド用の溝等の凹凸形状があってもよい。石英ガラス、ソーダガラス、ほう珪酸ガラス、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、エポキシ系樹脂、オ

レフィン系樹脂等の平板が使える。

基材1上に記録薄膜層2を設ける。記録薄膜層2は金属3と酸化物4との混合物からなっている。金属3を酸化してできる酸化物の標準生成エネルギーは酸化物4の標準生成エネルギーより低いレベルのものを選ぶ。この混合物を加熱昇温すると金属3により酸化物4が還元され金属3の酸化物と酸化物4の還元物に変化する。この還元反応は上記のエネルギーレベルの大小関係では発熱反応である。

第1表にいくつかの代表的な酸化物の標準生成エネルギーの値を示す。金属1として例えばAl、Fe、Mnなどが使える。これらの酸化物Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の標準生成エネルギーはいずれも-1000 kJ/mol以下と小さい。これに対して酸化物4として相対的に標準生成エネルギーレベルの高いBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu<sub>2</sub>O、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、Pb<sub>2</sub>O、TeO<sub>2</sub>などが使える。相対的に酸化物の生成エネルギーが高い酸化物と相対的に酸化物の生成エネルギーが低い酸化物を形

-11-

成する金属の組み合わせであればどのような組み合わせでもよい。例えば金属3にAl、酸化物4にTeO<sub>2</sub>を選んだ場合この混合物を加熱昇温すると、



の還元発熱反応をおこす。この結果光学定数が増加する。

(以下余白)

-13-

-12-

第1表 酸化物の標準生成エネルギー

化学便覧(丸善)改定3版より

酸化物	標準生成エネルギー (kJ/mol)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1675.3
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-573.9
Cu <sub>2</sub> O	-169
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1118
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-925.8
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1388
MoO <sub>3</sub>	-745.1
Pb <sub>2</sub> O	-277
TeO <sub>2</sub>	-322.6

両者の混合形態は第1図には金属3中に酸化物4が分散している状態を示しているが、逆に酸化物4中に金属3が分散していてもよい。また還元反応をおこすには両者が接触していればよく、第

-14-

2図のように両者がそれぞれ層状に積層した状態でもよい。また両者の接触面積を大きくするため第3図のように多層に積層した状態でもよい。この場合基材に接する層が金属3であるか酸化物4であるかは任意である。

金属および酸化物はそれぞれ1種類である必要は無く複数の混合物であってもよい。その場合はその複数の金属あるいは酸化物のうちの少なくとも1対の金属と酸化物の組み合わせが上記の条件を満たしてその量が還元反応により光学的に検知しうる変化を生ずるのに十分あればよい。

また図には示していないが、光学的な効率の向上や熱的な条件の制御のために無機誘電体層や金属反射層を基材と記録薄膜層の間や記録薄膜層の上に設けることも任意である。さらに機械的な保護のために樹脂等で記録膜の上を被覆してもよい。

次に本発明の記録薄膜層の製法について説明する。通常光記録媒体の記録薄膜としての金属や酸化物は真空蒸着法やスパッタリング法を用いて成

膜するが、しかし本発明のような還元反応をおこす金属と酸化物を混合して成膜する場合はあらかじめ両者を混合した蒸着源を用いて真空蒸着を行なうと成膜時に昇温して還元反応をおこしてしまい所望の記録薄膜を作ることはできない。この課題は、それぞれの金属および酸化物を別の蒸着源から同時に基板上に真空蒸着することによって解決することができる。スパッタリングによる成膜の場合も同様に金属および酸化物をそれぞれ別のターゲットから同時に基材上にスパッタ成膜することにより所望の記録薄膜を得ることができる。この場合基材を回転させることにより記録薄膜中の金属および酸化物の組成比や混合状態がおよぴ膜厚を均一にすることが可能である。

それぞれ複数の金属および酸化物を用いる場合にもこの方法で成膜することができる。その場合、酸化物のみを1つの蒸着源あるいはターゲットを用い、金属のみをいま1つの蒸着源あるいはターゲットを用いて成膜することもできるし、さらに多数の蒸着源あるいはターゲットを用いる多元成

-15-

-16-

膜法を用いてもよい。

また第2図や第3図に示すような積層状態で両者を接触させる場合も金属および酸化物をそれぞれ別の蒸着源あるいはターゲットを用いて逐次に基材上に成膜することにより形成することができる。この場合も基材をそれぞれの蒸着源の上を回転させることにより逐次にそれぞれの層の均一な層形成をすることも可能である。

次に本発明の光記録媒体への記録方法を説明する。第4図に示すようにレーザー光をレンズにより記録薄膜上に収束させる。レーザー光の出力を十分大きくすると記録薄膜が発熱昇温して反応をおこすことができる。波長 $\lambda$ の光を開口数NAのレンズで収束させると半値幅 $0.66\lambda/NA$ の直径のスポットになる。波長800nmのレーザー光NA0.5のレンズを用いると直径約1 $\mu$ mのスポットが実現できる。仮に10mWのパワーを照射すると10kW/m<sup>2</sup>の大きなパワー密度が得られる。このような光を記録薄膜上に照射すれば記録薄膜はその吸収率や熱定数に依存するが局部

的に発熱して数100℃ないし1000℃近くの高温に達する。上記のような関係の酸化物の標準生成エネルギーを持つ金属と酸化物の混合物あるいは積層物をこのような高温状態にすると還元反応が始まりさらに発熱して還元反応が加速される。このようにレーザー光をレンズ系により収束して基材上の記録薄膜に照射して発熱昇温させることにより還元反応をおこして光学的に検知しうる変化を生ぜしめて記録をすることができる。

#### 実施例1

基材に厚さ1.2mmのポリメチルメタアクリレート樹脂板を用いる。2つの電子ビーム銃をもつ電子ビーム蒸着装置を用いて、基材のホルダーを毎分120rpmの回転数で回転させながら、この基材上に金属Alと酸化物TeO<sub>2</sub>をそれぞれ別の蒸着源から真空蒸着で堆積する。それぞれの蒸着源からの蒸着レートを制御することにより任意の組成比の混合物として記録薄膜を形成できる。モル比でAl90%、TeO<sub>2</sub>10%の組成比を持つ混合材料を膜厚50nm形成した。この

-17-

-18-

## 特開平 3-258590(6)

サンプルを波長 830 nm で測定したところ、基材側からの反射率が約 70%、透過率が 1% 未満すなわち吸収率が約 30% あった。このサンプルに静止状態で波長 830 nm の半導体レーザー光を開口数 0.5 のレンズ系で収束して基材側から照射したところ入射レーザーパワー 15 mW、パルス幅 100 ns のパルス照射により状態が変化することが確認された。

この記録薄膜を有機溶剤を用いポリカーボネート樹脂基材を溶解して剝離し高倍率の透過電子顕微鏡で観察したところ、レーザー光照射により変化した部分に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶構造が見出され  $\text{Al}$  が  $\text{TeO}_2$  を還元して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  になっていることが確認された。

## 実施例 2

基材に厚さ 1.2 mm、直径 120 mm のポリカーボネート樹脂板に幅 0.7  $\mu\text{m}$ 、深さ 60 nm、ピッチ 1.6  $\mu\text{m}$  のガイドトラックをスパイラル状に形成した円盤を用いる。この基材の上に実施例 1 と同様の製造方法を用いてモル比で  $\text{Al}$

90%、 $\text{TeO}_2$  10% の組成比を持つ混合材料を膜厚 50 nm 形成した。

この媒体を回転させ線速度 10 m/sec の線速度で波長 830 nm の半導体レーザー光を開口数 0.5 のレンズ系で絞って記録薄膜上に公知の焦点合わせ方法を用いて焦点をあわせて、同様に公知のトラッキング方法を用いてガイドトラック上にトラッキング制御をしながら照射した。記録薄膜面上で 13 mW の出力で単一周波数 5 MHz 変調度 50% で変調した光を照射して記録薄膜を部分的に変化させて記録を行い、1 mW の連続出力を照射してその反射光をフォトディテクターで検出して再生を行ったところ、再生信号振幅が観測された。またこのようにして記録を行なった媒体は十分な反射率があり、再生専用型の記録媒体の再生装置で再生することが可能であった。

## 発明の効果

本発明によれば高感度な光記録媒体を提供できる。また、反射率が大きく、再生専用の記録媒体と再生装置での互換がとりやすく、かつ構造が簡

-19-

-20-

単で耐候性のよい光記録媒体を提供することができる。

## 4、図面の簡単な説明

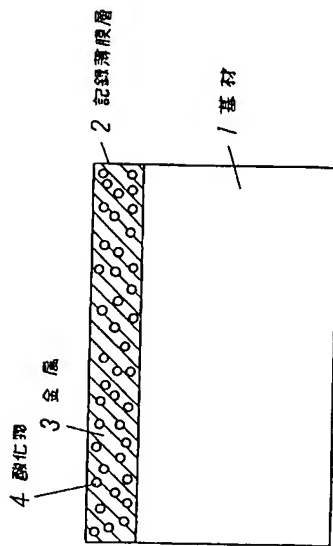
第 1 図は本発明の 1 実施例の構成を示す断面模式図、第 2 図および第 3 図は本発明の他の実施例の構成を示す断面模式図、第 4 図は本発明の記録方法の実施例を説明する模式図である。

- |         |           |
|---------|-----------|
| 1・・・基材  | 2・・・記録薄膜層 |
| 3・・・金属  | 4・・・酸化物   |
| 5・・・レンズ | 6・・・レーザー光 |

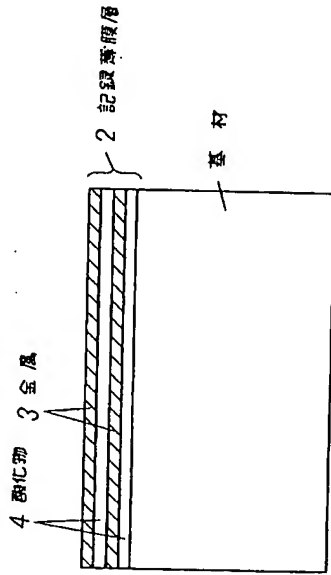
代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか 1 名

-21-

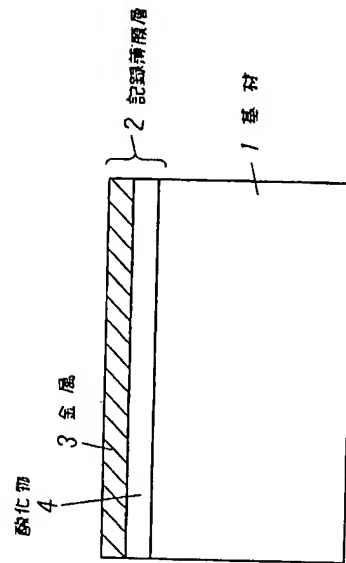
第 1 図



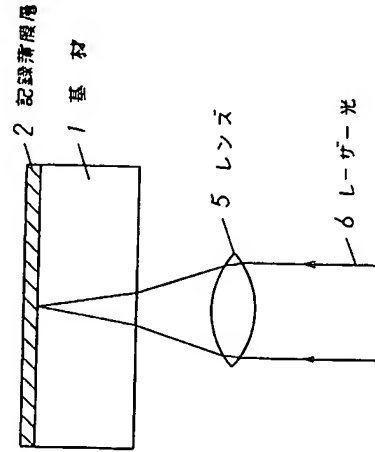
第 3 図



第 2 図



第 4 図



特開平 3-258590(8)

手続補正書



平成 3 年 2 月 1 日

特許庁長官 殿

## 1 事件の表示

平成 2 年 特 許 願 第 5 7 1 7 0 号

## 2 発明の名称

光学的情報記録媒体およびその製造方法および  
光学的情報記録方法

## 3 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人  
住 所 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地  
名 称 (582) 松下電器産業株式会社  
代表者 谷 井 昭 雄

## 4 代 理 人 千 5 7 1

住 所 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地  
松下電器産業株式会社内  
氏 名 (7242) 弁理士 小 鍛 治 明  
(ほか 2 名)  
[連絡先 電話(東京)434-9471]



## 5 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄  
明細書の発明の詳細な説明の欄

方式  
審査

生成エンタルピーは生成熱ともいいある化合物  
がその成分元素の単位から作られる時の反応熱を  
いう。通常は 1 mol あたりの量で表わす。特に  
1 気圧における生成エンタルピーを標準生成エン  
タルピーあるいは標準生成熱という。酸化物の場  
合標準生成エンタルピーはマイナスの量でありこ  
の絶対値が大きい程すなわちレベルが低い程酸化  
しやすい。」と補正します。

(6)明細書の第 16 頁第 3 行目の「蒸着源用いるて  
真空蒸着」を「蒸着源を用いる真空蒸着」と補正  
します。

(7)明細書の第 17 頁第 18 行目の「10 kW / m  
m<sup>2</sup>」を「10 kW / mm<sup>2</sup>」と補正します。

## 6. 補正の内容

(1)明細書の特許請求の範囲を別紙の通り補正しま  
す。

(2)明細書の第 8 頁第 5 行目の「特開平 1 - 1 9 6  
3 1 8」を「特開平 2 - 1 3 2 6 5 6」と補正し  
ます。

(3)明細書の第 10 頁第 10 行目から第 11 行目、  
第 10 頁第 11 行目、第 12 頁第 4 行目から第 5  
行目、第 12 頁第 5 行目、第 12 頁第 11 行目か  
ら第 12 行目、第 12 頁第 14 行目、第 12 頁第  
16 行目から第 17 行目、第 14 頁第 1 行目およ  
び第 14 頁の第 1 表右欄上段の「標準生成エネル  
ギー」を「標準生成エンタルピー」と補正します。

(4)明細書の第 12 頁第 19 行目および第 12 頁第  
20 行目の「生成エネルギー」を「生成エンタル  
ピー」と補正します。

(5)明細書の第 12 頁第 10 行目の  
「である。」を  
「である。」

-2-

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基材状に、少なくともレーザー光照射によ  
り光学的に検知し得る変化を生じる記録薄膜層を  
設けた光学的情報記録媒体であって、

記録薄膜層が異なる 2 つの材料の混合物あるい  
は積層物からなり 2 つの材料はレーザー光照射に  
より発熱昇温させると互いに反応しその反応が発  
熱反応であることを特徴とする光学的情報記録媒  
体。

(2) 基材上に、少なくともレーザー光照射によ  
り光学的に検知し得る変化を生じる記録薄膜層を  
設けた光学的情報記録媒体であって、

記録薄膜層が少なくとも 1 種の金属と少なくと  
も 1 種の酸化物との混合物からなり、前記金属を  
酸化してできる酸化物の標準生成エンタルピーが  
前記酸化物の標準生成エンタルピーよりも小さい  
ことを特徴とする光学的情報記録媒体。

(3) 基材状に、金属とその金属を酸化してでき  
る酸化物の標準生成エンタルピーよりも標準生成  
エンタルピーが高い酸化物をそれぞれ別の蒸発源

特開平 3-258590(9)

から基材上に真空蒸着することを特徴とする光学的情報記録媒体の製造方法。

(4) 基材上に、金属とその金属を酸化してできる酸化物の標準生成エンタルピーよりも標準生成エンタルピーが高い酸化物をそれぞれ別のターゲットから基材上にスパッタ成膜することを特徴とする光学的情報記録媒体の製造方法。

(5) 基材を回転させることを特徴とする請求項3または4に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

(6) 基材上に記録薄膜層を設けた光学的情報記録媒体にレーザー光照射によって光学的に検知し得る変化を生じさせる光学的情報記録方法であって、

金属と酸化物の混合物からなり、前記金属を酸化してできる酸化物の標準生成エンタルピーが前記酸化物の標準生成エンタルピーよりも低い記録薄膜層を、レーザー光をレンズにより収束して照射することによって発熱昇温させ、前記金属で前記酸化物を還元して光学的に検知しうる変化を生

じせしめることを特徴とする光学的情報記録方法。